

(6)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-248721

(43)Date of publication of application : 03.09.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/34
B32B 27/00
B32B 27/32
B65D 65/40
C08K 5/13
C08L 77/00

(21)Application number : 2001-050972

(71)Applicant : MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP

(22)Date of filing : 26.02.2001

(72)Inventor : MATSUI HIROMICHI
MORIMOTO SEIJI
NAKADA MICHIO

(54) LAMINATED FILM AND PACKAGING BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated film of which the strength is hard to reduce even when an air-containing retort treatment is applied, which is excellent in heat-sealing property, of which the sealing strength is high, and which is suitable as a packaging material for food or the like being air-containing retort treatment is applied, and a packaging body comprising the laminated film.

SOLUTION: For this laminated film, a polyamide resin (X) layer, an adhesive resin (Y) layer, and a thermoplastic resin (Z) layer are respectively laminated in this order. In such a laminated film, for the (X) layer, the relative viscosity is 3.0 to 6.0, a difference (C) between a terminal amino group amount (B) and a terminal carboxyl group amount (A) is 10 or lower, and the water extracting amount is 2 wt.% or lower. The (Z) layer is one of which the melting point is 100 to 170° C. Then, the ratio in the thickness of the laminated film is 90 to 10% for the (X) layer, 1 to 50% for the (Y) layer, and 10 to 90% for the (Z) layer. Also, this packaging body comprises the laminated film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-248721

(P 2 0 0 2 - 2 4 8 7 2 1 A)

(43) 公開日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B32B 27/34		B32B 27/34	3E086
27/00		27/00	H 4F100
27/32		27/32	D 4J002
B65D 65/40		B65D 65/40	D
C08K 5/13		C08K 5/13	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-50972 (P 2001-50972)	(71) 出願人	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式 会社 東京都中央区京橋一丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年2月26日(2001.2.26)	(72) 発明者	松井 宏道 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱エンジニアリングプラスチックス株式会 社技術センター内
		(74) 代理人	100084320 弁理士 佐々木 重光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルムおよび包装体

(57) 【要約】

【課題】 含気レトルト処理しても強度低下し難く、ヒートシール性に優れ、シール強度の高く、含気レトルト処理される食品などの包装材として好適な積層フィルム、およびこの積層フィルムよりなる積層体を提供すること。

【解決手段】 第1発明は、ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可組成樹脂(Z)層が、それぞれこの順に積層されてなる積層フィルムにおいて、(X)層は、相対粘度3.0~6.0、末端アミノ基量(B)と末端カルボキシル基量(A)との差(C)が10以下、水抽出量が2重量%以下であり、(Z)層は融点が100~170℃のものであり、積層フィルムの厚さに比率が、(X)層90~10%、(Y)層1~50%、(Z)層10~90%であることを要旨とし、第2発明は、この積層フィルムからなる包装体を要旨とする。

【効果】 上記課題が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可塑性樹脂(Z)層を、それぞれこの順に積層してなる積層フィルムにおいて、ポリアミド樹脂(X)は、相対粘度3.0～6.0の範囲であり、末端カルボキシル基の数を(A) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とし、末端アミノ基の数を(B) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とすると、末端基量の差(C) $\{(B) - (A)\}$ が10以上であり、かつ、水抽出量が2重量%以下であるポリアミド樹脂から構成されてなり、熱可塑性樹脂(Z)は融点が100℃～170℃の範囲の熱可塑性樹脂から構成されてなり、上記積層フィルムの厚さの比率が、(X)層90～10%、(Y)層1～50%、(Z)層10～90%であることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 ポリアミド樹脂(X)層が、ポリアミド樹脂(X)100重量部に対して酸化防止剤が0.001～1重量部配合されたものである、請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】 酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤である、請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項4】 酸化防止剤が、(N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド))および/またはペンタエリスリチル-テトラキス- $\{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート\}$ である、請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項5】 ポリアミド樹脂が、ポリアミド6および/またはポリアミド6/6共重合体である、請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【請求項6】 熱可塑性樹脂(Z)層が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン共重合体のいずれかまたはこれらの混合物からなる、請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【請求項7】 積層フィルムが、これを130℃で30分の含気レトルト処理した後の強度保持率が60%以上である、請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【請求項8】 ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可塑性樹脂(Z)層をこの順に積層してなる積層フィルムよりなる包装体において、ポリアミド樹脂(X)は、相対粘度3.0～6.0の範囲であり、末端カルボキシル基の数を(A) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とし、末端アミノ基の数を(B) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とすると、末端基量の差(C) $\{(B) - (A)\}$ が10以上であり、かつ、水抽出量が2重量%以下であるポリアミド樹脂から構成されてなり、熱可塑性樹脂(Z)は融点が100℃～170℃の範囲の熱可塑性樹脂から構成され、かつ、熱可塑性樹脂(Z)層を最内層とされてなることを特徴とする、積層フィルム製の包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層フィルムおよび包装体に関する。さらに詳しくは、ポリアミド樹脂を主な構成層とした積層フィルムからなるレトルト用包装体製造用に適した積層フィルム、およびこの積層フィルムよりなる包装体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、強度、柔軟性、透明性、耐熱性、耐薬品性、ガスバリアー性などに優れているので、成形品やフィルムが、食品包装材、医療用包装材などの包装用途や容器用途に広く利用されている。食品用途に使用される包装材には、例えばレトルトパウチのように、食品を収納し包装した後に、ボツリヌス菌などを殺菌する目的で、110～145℃の温度範囲の水蒸気と空気とを混在させた条件下で殺菌処理する(以下、この殺菌処理を「含気レトルト処理」といい、この際使用される容器を「レトルト容器」という)場合がある。従来知られているポリアミド樹脂からなるフィルムでは、上記含気レトルト処理をした後に包装材の強度や衝撃性が低下したり、ピンホールが生じて内容物が漏洩するなどの問題があった。

【0003】これらのポリアミド樹脂からなるフィルムの含気レトルト処理後の品質を改善することを目的として、種々の試みがなされている。例えば、特許第3008445号公報には、ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基を脂肪族モノアミンで変性する手法が開示されているが、含気レトルト処理後の包装材の強度低下防止効果は不十分であった。また、特開平7-138472号公報、特開平7-268209号公報、特許第2917401号公報などには、含気レトルト処理後の包装材の強度低下防止のため、ポリアミド樹脂に酸化防止剤を配合する手法が開示されているが、含気レトルト処理後の包装材の強度低下防止効果はまだ十分とは言い得なかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる状況に鑑み、レトルト容器製造用に適した積層フィルム、およびこの積層フィルムよりなる包装体を提供すべく鋭意検討の結果、完成するに至ったものである。本発明の目的は、(1)含気レトルト処理しても強度が劣化し難く、ヒートシール性に優れ、シール強度の高い、含気レトルト処理される食品などの包装材として好適な積層フィルム、および(2)この積層フィルムよりなる包装体を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、第1発明では、ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可塑性樹脂(Z)層を、それぞれこの順に積層してなる積層フィルムにおいて、ポリアミド樹脂(X)は、相対粘度3.0～6.0の範囲であり、末端

10

20

30

40

50

カルボキシル基の数を(A) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とし、末端アミノ基の数を(B) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とすると、末端基量の差(C) $\{(B) - (A)\}$ が10以上であり、かつ、水抽出量が2重量%以下であるポリアミド樹脂から構成されてなり、熱可塑性樹脂(Z)は融点が100℃～170℃の範囲の熱可塑性樹脂から構成されてなり、上記積層フィルムの厚さの比率が、(X)層90～10%、(Y)層1～50%、(Z)層10～90%であることを特徴とする積層フィルムを提供する。

【0006】また、第2発明では、ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可塑性樹脂(Z)層をこの順に積層してなる積層フィルムよりなる包装体において、ポリアミド樹脂(X)は、相対粘度3.0～6.0の範囲であり、末端カルボキシル基の数を(A) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とし、末端アミノ基の数を(B) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とすると、末端基量の差(C) $\{(B) - (A)\}$ が10以上であり、かつ、水抽出量が2重量%以下であるポリアミド樹脂から構成されてなり、熱可塑性樹脂(Z)は融点が100℃～170℃の範囲の熱可塑性樹脂から構成され、かつ、熱可塑性樹脂(Z)層を最内層とされてなることを特徴とする、積層フィルム製の包装体を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明におけるポリアミド樹脂(X)は、積層フィルムのガスバリア性を向上させるように機能する。ポリアミド樹脂(X)は、3員環以上のラクタム類、重合可能な ω -アミノ酸類、または、二塩基酸類とジアミン類などの重縮合または共重合反応によって得られる。3員環以上のラクタム類としては、具体的には、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンなどが挙げられる。 ω -アミノ酸類としては、具体的には、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸などが挙げられる。

【0008】二塩基酸類としては、具体的には、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカジオン酸、トリデカジオン酸、テトラデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、ヘキサデセンジオン酸、オクタデカジオン酸、オクタデセンジオン酸、エイコサンジオン酸、エンコセンジオン酸、ドコサンジオン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸類や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類が挙げられる。

【0009】ジアミン類としては、具体的には、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジ

アミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-(または2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミンなどが挙げられる。

【0010】ポリアミド樹脂(A)として好ましいのは、ポリ- ϵ -カプロラクタム(ポリアミド6)、 ϵ -カプロラクタムとアジピン酸とヘキサメチレンジアミンの共重合体(ポリアミド6/66共重合体)、およびこれらの混合物などである。

【0011】特許第3008445号公報には、含気レトルト処理後の強度低下を小さくするには、末端カルボキシル基量を減らすことが有効であり、末端アミノ基量と末端カルボキシル基量の両方が少ない場合も有効であると記載されている。しかし本発明者らの実験によれば、末端アミノ基量と末端カルボキシル基量の両方が少ない場合は、含気レトルト処理後のフィルムの強度低下が大きいことが分かり、末端アミノ基量が末端カルボキシル基量より所定量より多い場合にのみ、レトルト後の強度低下が小さくなり、末端基量の差が大きいほど良好となることが分かった。

【0012】本発明者らの実験によれば、本発明の目的を効果的に達成するには、末端カルボキシル基の数を(A) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とし、末端アミノ基の数を(B) ($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)とすると、末端基量の差(C) $\{(C) = (B) - (A)\}$ が10以上とする必要があることが分かった。末端基量の差(C)が10未満では、含気レトルト処理後のフィルム強度低下が大きくなり好ましくない。末端基量の差(C)は、15以上がより好ましく、20以上が最も好ましい。

【0013】末端基量の差をこのように大きくするためには、ポリアミド樹脂を製造する際ジアミン類によって変性する場合は、比較的少量のジアミン類で末端カルボキシル基量を減らすと同時に、末端アミノ基量を増やすことができる。ポリアミド樹脂をモノアミン類によって変性する場合は、末端カルボキシル基量を減らすことはできるが、末端アミノ基量は増えないので、モノアミン類の添加量を多くする必要があり、その結果重縮合反応速度が低下するので好ましくない。末端基量の差を本発明におけるように大きくするためには、ジアミンを使用して変性することが工業的に好ましい。

【0014】ポリアミド樹脂(X)の末端基量の差を、本発明で規定するようになるようにするには、3員環以上のラクタム類や ω -アミノ酸類を原料とする場合は、ジアミン類の共存下で重縮合反応をおこない、二塩基酸とジアミン類を原料とする場合は、ジアミン類を過剰量にして重縮合反応を行えばよい。変性用のジアミン類とし

ては、上記のいずれの場合も、上記のポリアミド樹脂製造用の原料におけるのと同様のジアミン類を用いることができ、中でもヘキサメチレンジアミンが好ましい。

【0015】ポリアミド樹脂(X)は、反応終期に減圧条件を採用する従来から知られている方法によって製造することができる。そして変性用のジアミンは、減圧下の重縮合反応を開始するまでの任意の段階で添加することができる。重縮合反応終期の圧力は、通常70KPa以下、好ましくは、50KPa以下である。また減圧反応の時間は、通常1~4時間程度である。

【0016】ポリアミド樹脂(X)の末端基量の測定は、例えば「高分子分析ハンドブック」(日本分析化学会編)に記載されているような、従来から知られている方法によって行うことができる。すなわち、末端アミノ基は、ポリアミド樹脂をフェノールに溶解して0.01N塩酸で滴定することにより測定可能であり、末端カルボキシル基は、ポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解して0.01N苛性ソーダで滴定することにより測定可能である。積層フィルム中のポリアミド樹脂層の末端基量を測定する場合には、適当な溶媒を用いてポリアミド樹脂層のみを溶出し、溶出した試料につき上記の方法で定量すればよい。

【0017】ポリアミド樹脂(X)の相対粘度は、JISK6810に準拠して98%硫酸中濃度1%、温度25℃で測定した値を意味し、3.0~6.0であることが必要である。相対粘度が3.0未満であると熔融粘度が小さいためフィルムの製造(製膜)が困難になる。また相対粘度が6.0を越えると、熔融流動性が不十分であり好ましくない。ポリアミド樹脂の相対粘度は、3.0~5.5であることがより好ましい。積層フィルム中のポリアミド樹脂層の相対粘度を測定するには、適当な溶媒を用いてポリアミド樹脂層のみを溶出し、溶出した試料につき上記の方法で定量すればよい。

【0018】本発明の目的を効果的に達成するには、ポリアミド樹脂(X)の水抽出量は、2%以下であることが必要である。水抽出量が2%を超えると、フィルム製造時に発生するガスの量が多くなり、またダイラインやフィッシュアイが出やすくなり、フィルム製造上好ましくない。水抽出量は、1.5%以下がより好ましい。水抽出量の測定は、試料10gを脱塩水250ml中で6時間煮沸還流抽出し、その抽出液を冷却後に4倍に脱塩水にて希釈後、TOC計(島津製作所製、TOC-500型)によって、希釈液中の炭素濃度C(重量%)を測定する。この炭素濃度Cより次式、すなわち、水抽出量 $=C \times 4 \times (113/72) \times 250/10$ 、によって算出することができる。

【0019】ポリアミド樹脂(X)には、酸化防止剤を配合することによって、含気レトルト処理後のフィルムの強度低下を小幅にすることができる。酸化防止剤には、銅塩、アミン系、ヒンダードフェノール系、リン

系、硫黄系の酸化防止剤を使用できるが、食品用途に使用することを勘案すると、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

【0020】ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)またはペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、およびこれらの混合物が挙げられる。

10 【0021】酸化防止剤の添加量は、ポリアミド樹脂(X)100重量部に対して0.001~1重量部が好ましい。添加量が0.001重量部より少ないと、含気レトルト処理後のフィルムの強度低下を小幅にするという効果がなく、1重量部より多いとフィルムを製造した後に、フィルム表面へのブリードアウト量が多くなり、印刷適性が低下し、積層フィルムにしたときに剥離し易くなり好ましくない。酸化防止剤の添加量は、0.01~0.5重量部がより好ましく、0.01~0.25重量部が最も好ましい。

20 【0022】ポリアミド樹脂(X)には、平均粒径10μm以下のフィラーを配合することができ、ポリアミド樹脂層が最外層の場合にはフィルムの滑り性を向上することができる。フィラーの平均粒径が10μmを超えると、フィラー自体の光散乱効果が大きくなり、フィルムの透明性が低下し好ましくない。延伸フィルムの場合には平均粒径が0.5~5μmがより好ましく、未延伸フィルムの場合には平均粒径1~10μmがより好ましい。フィラーの平均粒径は、コールターカウンター法やレーザー回折法による測定方法や電子顕微鏡観察により、容易

30 に測定することができる。
【0023】平均粒径10μm以下のフィラーの添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.001~1.0重量部が好ましい。添加量が0.001重量部より少ないと添加効果がなく、1重量部より多いとフィルムの透明性が低下し、いずれも好ましくない。フィラーの添加量は、0.01~0.6重量部がより好ましい。平均粒径10μm以下のフィラーの屈折率は、透明性の観点から、ポリアミド樹脂のそれに近似しているのが好ましい。フィラーの屈折率は、好ましくは1.3~1.8であり、より好ましくは1.4~1.7である。

40 【0024】平均粒径10μm以下のフィラーとしては、無機化合物、有機化合物およびこれらの混合物が挙げられる。無機化合物としては、ゼオライト、タルク、カオリン、ベントナイト、モンモリロナイト、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、酸化亜鉛、ハイドロタルサイトなどの各種天然鉱物や合成物が挙げられる。好ましいのは
50 カオリン、タルク、ゼオライト、シリカなどであり、中

でもゼオライト、シリカが最も好ましい。有機化合物としては、各種ポリマーの粒状物、微粉、粉碎品などが挙げられるが、好ましくは架橋ポリメタクリル酸メチル（架橋PMMA）が挙げられる。

【0025】平均粒径10 μ m以下のフィラーは、延伸フィルムを成形する場合には、シランカップリング剤でフィラーを表面処理することが好ましい。表面処理しないと延伸成形したときに、ポリアミド樹脂(X)とフィラー表面との境界面が剥がれ、境界面にポイドが発生し、フィルムの透明性が低下することがある。

【0026】シランカップリング剤としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられ、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。シランカップリング剤の添加量は、フィラー100重量部に対して通常1~99重量部、好ましくは5~70重量部、より好ましくは10~40重量部である。

【0027】ポリアミド樹脂(X)の組成物には、フィルム表面の滑り性を向上させる目的で、ビスアミド化合物類を配合することができる。ビスアミド化合物類としては、具体的には、N、N'-メチレンビスステアリルアミドやN、N'-エチレンビスステアリルアミドなどが挙げられる。ビスアミド化合物類の添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して好ましくは0.01~1重量部であり、特に好ましくは0.01~0.3重量部である。

【0028】ポリアミド樹脂(X)の組成物には、本発明の目的を損なわない種類および範囲で、滑剤や離型剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、染料、顔料、難燃剤、展着剤などの各種の樹脂添加剤を配合することができる。

【0029】ポリアミド樹脂(X)に酸化防止剤、平均粒径10 μ m以下のフィラーやビスアミド化合物、その他の添加剤を配合する方法としては、ポリアミド樹脂の重縮合過程で添加したり、重縮合した後のポリアミド樹脂にドライブレンドしたり、ポリアミド樹脂とともに熔融混練したり、高濃度のマスターバッチを作製し、これを成形時に希釈してポリアミド樹脂に配合するなど、従来から知られている方法が挙げられる。

【0030】本発明に係る積層フィルムから包装体を調製するには、包装体の最内層に融点100℃~170℃の範囲の熱可塑性樹脂(Z)製の層を配置する。熱可塑性樹脂(Z)層は、積層フィルムの強度を向上させると共に、積層フィルムから包装体を調製する際のヒートシール性を向上させるように機能する。熱可塑性樹脂

(Z)の融点が100℃未満では、含気レトルト処理する際に熔融してしまうので好ましくなく、170℃を超

えるとヒートシール強度が不足し、包装体の製造上好ましくない。なお、融点はDSC法などにより測定することができる。

【0031】融点170℃以下の熱可塑性樹脂(Z)の具体例としては、好ましくはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン共重合体などが挙げられる。ポリプロピレン共重合体としては、プロピレンとエチレンおよび/または1-ブテンなどとの共重合体などが挙げられる。これら熱可塑性樹脂(Z)は、1種でも2種以上の混合物であってもよい。

【0032】本発明に係る積層フィルムを構成する接着性樹脂層(Y)は、ポリアミド樹脂(X)層と熱可塑性樹脂(Z)層との境界面を強固に接着するように機能する。接着性樹脂層(Y)としては、変性ポリオレフィン樹脂が好適である。変性ポリオレフィン樹脂は、 α 、 β -不飽和カルボン酸によって変性されたポリオレフィン樹脂をいう。具体的には、エチレン、プロピレンを主たる構成成分とするオレフィン類と、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体の共重合体(a)、および、エチレン、プロピレンを主たる構成成分とするオレフィンの重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトさせたグラフト重合体(b)などが挙げられる。

【0033】上記共重合体(a)における α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸亜鉛、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。共重合体(a)の具体例としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体等が挙げられる。上記共重合体(a)における α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体の割合は、好ましくは40モル%以下である。

【0034】グラフト重合体(b)の基本となるオレフィン類の重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体などが挙げられる。

【0035】上記オレフィン類の重合体にグラフトされる α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、アクリル酸、メタアクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、これらの酸無水物、これらの酸とテトラヒドロフルフリルアルコールなどのエステル類が挙げられる。グラフトされる成分の中で好ましいのは、無水マレイン酸である。オレフィン類の重合体に対するグラフト量は、好ましくは、オレフィン重合体の0.05~1.5重量%である。

【0036】オレフィン類の重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトさせるには、常法に従って両成分を混合し、樹脂温度150~300℃で溶融させることにより遂行される。グラフト重合に際して、 α 、 α' -ビス- α -ブチルパーオキシ-p-ジイソプロピルベンゼンのような有機過酸化物を、オレフィン類の重合体に対し0.001~0.05重量%配合すると、効率よくグラフト重合を遂行することができる。

【0037】上記変性ポリオレフィン樹脂には、未変性ポリオレフィン樹脂を0~90重量%の範囲において混合することができる。未変性ポリオレフィン樹脂が90重量%以上になると、接着性が低下して好ましくない。変性ポリオレフィン樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに、顔料、染料、熱安定剤、帯電防止剤など、従来から使用されている各種の樹脂添加剤を配合することができる。

【0038】本発明に係る積層フィルムは、例えば、(1)共押出シート成形、共押出Tダイ成形、共押出空冷インフレーション成形、共押出水冷インフレーション成形などのいわゆる共押出法、(2)延伸または未延伸単層フィルムを製造したのち、ラミネーション法により他のフィルムと積層する方法、(3)積層フィルムを延伸成形し、積層延伸フィルムを製造する方法、などによって製造することができる。単層フィルムまたは積層フィルムの延伸方法としては、従来から知られている延伸方法によることができ、具体的にはチューブラー式またはテンター式同時2軸延伸法、ロール式縦延伸の後にテンター式横延伸をする逐次2軸延伸法などが挙げられる。

【0039】本発明に係る積層フィルムの厚さは、3~300 μ mの範囲で選ばれる。積層フィルムの厚さが厚すぎると透明性が低下し、薄すぎると耐ピンホール性が低下しやすく、いずれも好ましくない。積層フィルムを構成する各層の厚さの比率は、ポリアミド樹脂(X)層90~10%、接着性樹脂(Y)層1~50%、(Z)熱可塑性樹脂(Z)層10~90%の比率とする。この比率範囲からはずれると、含気レトルト処理した後のフィルムの強度劣化が著しいか、またはヒートシール性が悪く好ましくない。本発明に係る積層フィルムは、印刷性の改良や、ラミネート性の改良を目的として、片面または両面にコロナ放電処理を施すこともできる。

【0040】本発明に係る積層フィルムは、ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層および熱可塑性樹脂(Z)層の三層を含むが、さらに他の熱可塑性樹脂製のフィルムやアルミニウム箔を積層することもできる。他の熱可塑性樹脂製のフィルムとしては、ポリアミド樹脂(X)以外のポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂などが挙げられる。他の熱可塑性樹脂製のフィルムやアルミニウム箔を積層

する際の形態は、上記(X)層と(Y)層との間、

(Y)層と(Z)層との間などに配置したり、(X)層の表面に配置したりすることができる。この際、層と層との境界面は、(Y)層を介在させるのが好ましい。

【0041】本発明に係る積層フィルムは、積層フィルムを130℃で30分の含気レトルト処理した後の強度保持率が、60%以上であるものが好ましい。強度保持率が60%以上であることは、含気レトルト処理しても強度低下が生じ難いことを意味し、本発明の目的に達成することができる。他方、強度保持率が60%未満であると、含気レトルト処理すると強度低下が生じ易いことを意味し、本発明の目的を達成することができない。

【0042】本発明の第2発明に係る包装体は、上記の第1発明に係る積層フィルムを用いて製造することができる。第2発明に係る包装体を製造する方法は、特に限定されるものではなく、ヒートシール性に優れた(Z)層または他の熱可塑性樹脂製のフィルム層を最内層として対向させて、ヒートシールする方法によることができる。ヒートシールの形態は、積層フィルムの最内層を折り重ねるか、または、その2枚を重ね合わせて、さらにその外周の周辺端部を、例えば側面シール型、2方シール型、3方シール型、4方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型(ピローシール型)、ひだ付きシール型、平底シール型、角底シール型などのヒートシール形態などにより、シールする方法が挙げらる。第1発明に係る積層フィルムを用いて、チューブ容器を製造することができる。

【0043】上記ヒートシールの方法は、特に限定されるものではなく、バーシール法、回転ロールシール法、ベルトシール法、インパルスシール法、高周波シール法、超音波シール法など、従来から知られている方法によることができる。上記シール方法で得られた包装体には、ワンピースタイプ、ツーピースタイプなどの注出口や、開閉用ジッパーなどを取りつけることもできる。

【0044】本発明の第1発明に係る積層フィルムは、本発明の第2発明に係る包装体の製造用に使用できる。第2発明に係る包装体は、物品を収納した後に含気レトルト処理される各種食品類の収納用容器のほか、物品収納前に高温で殺菌処理される医療用品の収納用容器などとして、好ましく使用される。包装体の形状は、特に制限されるものではない。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例で使用した原料は、次のとおりである。

【0046】(I)PA1~PA8(ポリアミド樹脂) 攪拌機、温度計、還流冷却器、ジャケットなどを装備した容量200リットルのオートクレーブに、カプロラクタム60kg、亜リン酸水素二ナトリウムの5%水溶液

0.1リットル、および、表-1に示した種類のアミンおよびカルボン酸を、それぞれ表-1に示した量仕込んだ。これらを窒素置換した後、オートクレーブを密封したまま、16rpmで攪拌しながら、ジャケットに熱媒をとおして加熱し、縮合反応を行なった。内温270℃、ゲージ圧0.8MPaが達した時点で大気圧まで放圧し、ついで、表-1に示す最終圧力になるまで徐々に減圧した。

【0047】所定の圧力に到達してから更に3時間反応を行なった。その後、攪拌を止め、窒素を導入して常圧

表-1

項目 番号	変 性 成 分				最終圧力 (kpa)	抽出操作
	アミンの 種類	アミンの 添加量	カルボン酸 の種類	カルボン酸 の添加量		
PA1	HMDA	63	なし	—	16	あり
PA2	HMDA	43	なし	—	25	あり
PA3	HMDA	30	なし	—	24	あり
PA4	HMDA	63	なし	—	16	なし
PA5	なし	—	なし	—	38	あり
PA6	HMDA	40	St酸	40	8	あり
PA7	なし	—	酢酸	30	37	あり
PA8	ODA	5	St酸	5	29	あり

[注]

- (1) 変性成分添加量の単位は、 $\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$ である。
 (2) HMDAは、ヘキサメチレンジアミンを意味する。
 (3) ODAは、オクタデシルアミンを意味する。
 (4) St酸は、ステアリン酸を意味する。

【0049】8種類のポリアミド樹脂(PA1~PA8)の末端アミノ基量、末端カルボキシル基量、相対粘度、水抽出量などを、前記した方法で定量した。その結果を表-2に示した。なを、ポリアミド樹脂PA1の融点は221℃であった。

【0050】

[表2]

表-2

項目 番号	(B)	(A)	(C)	相対粘度	水抽出量 (重量%)
PA1	72	7	65	3.2	0.6
PA2	58	14	44	3.6	0.6
PA3	46	16	30	4.4	0.6
PA4	72	7	65	3.2	4.0
PA5	35	35	0	3.7	0.6
PA6	17	13	4	3.6	0.6
PA7	23	52	29	3.3	0.6
PA8	31	30	1	3.6	0.6

[注]

- (A) は、ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基量($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)を意味する。
 (B) は、ポリアミド樹脂の末端アミノ基量($\mu\text{eq}/\text{樹脂}1\text{g}$)を意味する。
 (C) は、(B) - (A) を意味する。

【0051】(2)AO1:N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド) (チバガイギー社製、酸化防止剤、商品名:イルガノックス1098)。

50 (3)AO2:ペンタエリスリチル-テトラキス- {3-

に復帰した後、得られたポリアミドをオートクレーブからストランド状にして抜き出し、回転式カッターで切断してペレット化した。得られたペレットを150リットルの沸騰純水に投入して未反応モノマーを抽出する操作を、5回繰返した。抽出操作終了後、120℃、0.1kPaで水分量が0.1%以下になるまで乾燥して、8種類のポリアミド樹脂(PA1~PA8)を得た。なお、PA4は、沸騰純水による抽出操作をせずに乾燥した。

【0048】

[表1]

(3、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート} (チバガイギー社製、酸化防止剤、商品名: イルガノックス1010)。

【0052】(4)F1: 平均粒径1.5 μ m、屈折率1.46のシリカ(富士シリシア化学社製、商品名: サイリシア310)。

(5)F2: 平均粒径5.5 μ m、屈折率1.5のゼオライト(水澤化学工業社製、商品名: シルトンAMT50)。

(6)F3: 平均粒径6.0 μ m、屈折率1.5の架橋PMMA(日本触媒社製、商品名: エポスターMA1006)。

【0053】(7)AD1: ポリオレフィン系接着性樹脂(三菱化学社製、商品名: モディックAP、グレード名: P513V)。

(8)PO1: 融点170℃以下のポリプロピレン共重合体(日本ポリケム社製、グレード名: EG7C)。

【0054】積層フィルムおよび包装体の評価試験は、下記に記載の方法で行なった。

(a)製膜性: 3層インフレーション製膜機(プラコー社製)によって、(X)層(厚さ140 μ m)、(Y)層(厚さ10 μ m)および(Z)層(厚さ30 μ m)よりなる3層フィルムを、水冷インフレーション法によって厚さが180 μ mの積層フィルムを製造し、この際3層フィルムに発生するダイラインの有無、フィッシュアイの有無などを目視観察した。これらが認められないものを○、認められるものを×と判定し、表示した。

【0055】(b)破断強度: 試料の積層フィルムについて、温度23℃、湿度65%RHの条件下で、含気レトルト処理しないフィルムは1日、含気レトルト処理後のフィルムは4日以上調湿し、オリエンテック社製のテンシロンを用い、JIS K7127に準じて引張破断強度を評価した。強度保持率(%)は、次式、すなわち、
(含気レトルト処理後のフィルムの破断強度) / (含気レトルト処理しないフィルムの破断強度) \times 100、に従って算出した。強度保持率は、60%以上で数値が大きいほど好ましい。これより低いと、含気レトルト処理後に包装袋が破損し易い。

【0056】なお、積層フィルムについての含気レトルト処理方法は、次のとおりとした。積層フィルムを、MD方向280mm \times TD方向160mmの大きさの試験片に切断し、ステンレス製治具に固定して、レトルト食品の含気レトルト処理用オートクレーブ(トミー精工社製、型式: SR-240型)に入れ、まずオートクレーブ内の空気を排出しながら100℃まで昇温し、その後排気

弁を閉じ、昇温・昇圧を続け、内温が130℃に達した時点で空気による加圧を行い、内圧を0.31Mpaとして30分保持した。その後内圧を0.34Mpaに加圧し、オートクレーブに冷却水を入れて内温を70℃まで冷却した。冷却後のフィルムを上記治具からはずし、水分をふき取った後、温度23℃、65%RH下で調湿し、引張破断強度を測定した。

【0057】(c)ヒートシール性: 積層フィルムをMD方向400mm \times TD方向160mmの大きさの試験片に切断し、MD方向を内層が内側になるように長辺のほぼ中央で折り曲げて半分の長さとし、両側端部を170℃でインパルスシール法によってヒートシールし、200mm \times 160mmの包装体を製造した。この際、ヒートシールが可能だったものを○、ヒートシールが不可能だったものを×と表示した。

【0058】(d)レトルト処理後落下試験: 上記のヒートシール性試験で製造した包装体に着色した水200gを入れ、包装体内を脱気しながら残りの一端をヒートシールして水を封入した包装体を調製した。得られた水を封入した包装体を、上記の含気レトルト処理用オートクレーブに入れて、上記と同様の手順で130℃の温度で30分間含気レトルト処理をした後、水を封入した包装体を50cmの高さから床面に落下させ、内容物の漏洩の有無を目視観察した。水を封入した包装体から漏洩が認められなかったものを○、漏洩が認められたかまたは破袋したものを×と表示した。

【0059】[実施例1～実施例6および比較例1～比較例5] 上記PA1～PA8{ポリアミド樹脂(X)}に、表-2に示した種類および量の酸化防止剤を、フィラーをそれぞれ配合し、AD1{接着性樹脂(Y)}、PO1{熱可塑性樹脂(Z)}の3種の樹脂を、3層インフレーション製膜機(プラコー社製)によって、

(X)層(厚さ140 μ m)、(Y)層(厚さ10 μ m)および(Z)層(厚さ30 μ m)よりなる全体の厚さが180 μ mの3層フィルムを、水冷インフレーション法により製造した。積層フィルムの製造時に、製膜性を評価した。その後、この積層フィルムを二軸延伸機

(TMロング社製)によって、80℃の温度で、延伸倍率を3 \times 3倍に同時二軸延伸し、210℃の温度でヒートセットし、厚さが20 μ mのポリアミド樹脂製積層延伸フィルムを製造した。得られた積層延伸フィルムについて、破断強度の測定を行なった。測定結果を、表-3に示した。

【0060】

【表3】

表-3

項目 番号	ポリアミド樹脂 (X)						破 断 強 度		
	種 類	酸化防止剤		フィラー		製膜性	処理前	処理後	保持率 (%)
		種 類	添加量	種類	添加量				
実施例1	PA1	-	-	-	-	○	260	200	77
実施例2	PA2	-	-	-	-	○	245	175	71
実施例3	PA3	-	-	-	-	○	255	180	71
実施例4	PA3	AO1	0.1	-	-	○	265	195	74
実施例5	PA1	AO2	0.05	-	-	○	270	220	81
実施例6	PA1	AO1	0.03	F1	0.1	○	200	150	75
比較例1	PA5	-	-	-	-	○	200	35	18
比較例2	PA6	AO1	0.03	-	-	○	220	100	45
比較例3	PA7	AO1	0.03	-	-	○	150	50	33
比較例4	PA8	-	-	-	-	○	210	40	19
比較例5	PA4	-	-	-	-	×	-	-	-

【0061】表-1ないし表-3より、次のことが明らかとなる。

(1)本発明の実施例の積層フィルムは、ポリアミド樹脂 (X) の末端基量の差 (C) {末端アミノ基量 (B) - 末端カルボキシル基量 (A)}、相対粘度、水抽出量などが、請求項1で規定する範囲にされているので、含気

20 レットルト処理後の強度保持率が60%より高く、含気レットルト処理しても強度が大幅には低下しない (実施例1～実施例6参照)。

(2)ポリアミド樹脂 (X) に酸化防止剤を配合した場合は、これを配合しない場合に比べて、含気レットルト処理した後の強度低下が小幅である (実施例1と実施例5、実施例3と実施例5参照)。

(3)これに対して、ポリアミド樹脂 (X) の末端基量の差 (C) が10未満の比較例の積層フィルムは、含気

30 レットルト処理によって強度が大幅に低下する (比較例1～比較例4参照)。

(4)さらに、水抽出量が2重量%以上のPA4を使用した比較例5のものは、製膜中にガスが多く発生し、フィルムにダイラインとフィッシュアイが多く発生し、外観が劣るので破断強度の測定は行わなかった。

【0062】[実施例7～実施例13および比較例6～比較例7] 上記PA {ポリアミド樹脂 (X)} に、表-3に示した種類および量の酸化防止剤を、フィラーをそれぞれ配合し、AD1 {接着性樹脂 (Y)}、PO1 {熱可塑性樹脂 (Z)} の3種の樹脂を、3層インフレーション製膜機 (プラコー社製) によって、(X) 層 (厚さ40 μ m)、(Y) 層 (厚さ3 μ m) および (Z) 層 (厚さ7 μ m) よりなる全体の厚さが50 μ mの3層フィルムを、水冷インフレーション法により製造した。得られた積層フィルムについて、破断強度の測定を行い、測定結果を表-4に示した。

【0063】

【表4】

表-4

項目 番号	ポリアミド樹脂 (X)						破 断 強 度		
	種 類	酸化防止剤		フィラー		製膜性	処理前	処理後	保持率 (%)
		種 類	添加量	種類	添加量				
実施例7	PA1	-	-	-	-	○	105	90	86
実施例8	PA2	-	-	-	-	○	110	100	91
実施例9	PA3	-	-	-	-	○	100	85	85
実施例10	PA3	AO1	0.1	-	-	○	105	95	90
実施例11	PA1	AO2	0.05	-	-	○	105	95	90
実施例12	PA1	AO1	0.03	F2	0.2	○	100	85	85
実施例13	PA1	AO1	0.03	F3	0.1	○	100	85	85
比較例6	PA5	-	-	-	-	○	100	40	40
比較例7	PA5	AO1	0.03	-	-	○	100	50	50

【0064】表-1、表-2および表-4より、次のことが明らかとなる。

(1)本発明の実施例の積層フィルムは、ポリアミド樹脂 (X) の末端基量の差 (C) {末端アミノ基量 (B) - 末端カルボキシル基量 (A)}、相対粘度、水抽出量などが、請求項1で規定する範囲にされているので、含気

レットルト処理後の強度保持率が60%より高く、含気レットルト処理しても強度が大幅には低下しない (実施例7～実施例13参照)。

(2)ポリアミド樹脂 (X) に酸化防止剤を配合した場合は、これを配合しない場合に比べて、含気レットルト処理した後の強度低下が小幅である (実施例9と実施例1

0、実施例7と実施例11参照)。

(3)これに対して、ポリアミド樹脂(X)の末端基量の差(C)が10未満の比較例の積層フィルムは、含気レトルト処理後の強度保持率が60%より低く、含気レトルト処理によって強度が大幅に低下する(比較例6～比較例7参照)。

【0065】【実施例14～実施例15および比較例8～比較例9】上記PA{ポリアミド樹脂(X)}に、表-4に示した種類および量の酸化防止剤を、フィラーをそれぞれ配合し、AD1{接着性樹脂(Y)}、熱可塑

表-5

項目 番号	種 類	ポリアミド樹脂 (X)				熱可塑性 樹脂 (Z) の種類	ヒート シール 性	レトルト 処理後 落下試験
		酸化防止剤		フィラー				
		種 類	添加量	種類	添加量			
実施例14	PA1	—	—	—	—	PO1	○	○
実施例15	PA3	AO1	0.1	—	—	PO1	○	○
比較例8	PA5	—	—	—	—	PO1	○	○
比較例9	PA1	—	—	—	—	PA1	×	—

【0067】表-1、表-2および表-5より、次のことが明らかとなる。

(1)本発明の実施例の積層フィルムは、最内層をポリオレフィン系樹脂によって構成したものは、ヒートシール性に優れ、シール強度が強く、レトルト処理した後に包装体の落下試験をしても破損し難い(実施例14～実施例15参照)。

(2)これに対して、最内層をポリオレフィン系樹脂によって構成しても、ポリアミド樹脂(X)の末端基量の差(C)が10未満の比較例8の包装体は、ヒートシール性には優れているが、レトルト処理した後に包装体の落下試験で破損し、シール強度が弱い。また、最内層をポリアミド樹脂とした比較例9ものは、ヒートシール性に劣り、包装体に加工できない。

【0068】

【発明の効果】本発明は、以上詳細に説明したとおりであり、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係る積層フィルムは、ポリアミド樹脂(X)の末端基量の差(C){末端アミノ基量(B)-末端カルボキシル基量(A)}、相対粘度、水抽出量な

性樹脂(Z)の3種の樹脂を、3層インフレーション製膜機(プラコー社製)によって、(X)層(厚さ40μm)、(Y)層(厚さ3μm)および(Z)層(厚さ7μm)よりなる3層フィルムを、水冷インフレーション法によって厚さが50μmの積層フィルムを製造した。得られた積層フィルムについて、破断強度の測定を行い、測定結果を表-5に示した。

【0066】

【表5】

どが、特定の範囲にされているので、含気レトルト処理後の強度保持率が60%より高く、含気レトルト処理しても強度が大幅には低下しない。従って、レトルト処理される各種食品の包装体製造用として、好適である。

2. 本発明に係る積層フィルムは、ポリアミド樹脂

(X)の水抽出量が特定の範囲にされているので、フィルム製造時に発生するガスの量が少なく、またダイラインやフィッシュアイが発生し難く、外観の優れている。

3. 本発明に係る積層フィルムは、ポリアミド樹脂(X)に酸化防止剤を配合した場合は、含気レトルト処理後の強度保持率が向上し好ましい。

4. 本発明に係る積層フィルムは、130℃で30分の含気レトルト処理した後の強度保持率が60%以上であるので、包装体に加工してレトルト処理した後に落下しても破損し難く、レトルト処理される各種食品の収納用として好適である。

5. 本発明に係る積層フィルムより調製された包装体は、最内層をポリオレフィン系樹脂によって構成しているので、ヒートシール性に優れ、シール強度にも優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 77/00

識別記号

F I

C08L 77/00

テマコード(参考)

(72)発明者 森本 精次

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

(72)発明者 中田 道生

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

Fターム(参考) 3E086 AB01 AD01 BA04 BA15 BB41
BB51 BB85 CA01
4F100 AA20 AC04 AH02A AH02H
AH03A AH03H AK01B AK03G
AK04B AK07B AK07J AK25
AK46A AK48A AK48J AL01A
AL01B AL06A BA02 CA06A
CA23 CB00 EH20 GB15 GB23
JA04B JA06A JA20A JA20B
JB16B JK01 JK10 JL12
YY00 YY00A YY00B
4J002 CL031 EJ036 FD076 GF00
GG02